



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002138137 A**(43) Date of publication of application: **14.05.02**

(51) Int. Cl.

**C08G 61/12
H01G 9/028**(21) Application number: **2000334145**(22) Date of filing: **01.11.00**(71) Applicant: **TAYCA CORP**(72) Inventor: **TOZAWA MASAOKI
SUGIHARA RYOSUKE
TAKASUGI DAISAKU****(54) OXIDIZER FOR PRODUCING
ELECTROCONDUCTIVE POLYMER****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxidizer useful as an oxidizer for producing an electroconductive polymer by chemical oxidation polymerization and capable of producing an electroconductive polymer having high electroconductivity and excellent heat resistance with less dropping of electroconductivity at high temperature.

SOLUTION: This oxidizer for producing an electroconductive polymer comprises an organic sulfonic acid transition metal salt containing excess transition metal to the chemical stoichiometry than the organic sulfonic acid, where equivalent ratio of the organic sulfonic acid to the transition metal is preferably 1:1.02 to 1:1.5 and a ferric salt is preferable as the transition metal salt.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-138137

(P2002-138137A)

(43) 公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	4 J 0 3 2
H 0 1 G 9/028		H 0 1 G 9/02	3 3 1 G

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-334145(P2000-334145)

(22) 出願日 平成12年11月1日 (2000.11.1)

(71) 出願人 000215800

テイカ株式会社

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

(72) 発明者 戸澤 正明

大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内

(72) 発明者 杉原 良介

大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ株式会社内

(74) 代理人 100078064

弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子製造用酸化剤

(57) 【要約】

【課題】 導電性高分子を化学酸化重合により製造するに際して酸化剤として有用性を有し、かつ、電導度が高く、しかも高温下での電導度の低下が少ない耐熱性の優れた導電性高分子を製造することができる導電性高分子製造用酸化剤を提供する。

【解決手段】 化学量論的に遷移金属を有機スルホン酸より過剰に含有している有機スルホン酸遷移金属塩で導電性高分子製造用酸化剤を構成する。有機スルホン酸と遷移金属との当量比としては1:1.02~1:1.5が好ましく、遷移金属塩としては第二鉄塩が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機スルホン酸遷移金属塩からなる導電性高分子製造用酸化剤であって、該有機スルホン酸遷移金属塩が化学量論的に遷移金属を有機スルホン酸より過剰に含有していることを特徴とする導電性高分子製造用酸化剤。

【請求項2】 有機スルホン酸と遷移金属との当量比が、1:1.02~1:1.5である請求項1記載の導電性高分子製造用酸化剤。

【請求項3】 遷移金属塩が、第二鉄塩である請求項1または2記載の導電性高分子製造用酸化剤。

【請求項4】 導電性高分子を生成するための原料モノマーが、チオフェンおよびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の複素五員環化合物である請求項1~3のいずれかに記載の導電性高分子製造用酸化剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性高分子製造用酸化剤、すなわち、化学酸化重合により導電性高分子を製造する際に使用する酸化剤に関する。

【0002】

【従来の技術】導電性高分子は、その高い導電性により、アルミニウムコンデンサやタンタルコンデンサなどの固体電解質としても使用されている。

【0003】これらの用途における導電性高分子は、ピロール、アニリン、チオフェン、それらの誘導体などをモノマーとして用いて化学酸化重合（以下、「酸化重合」と略記する）によって製造されている。

【0004】そして、その酸化重合に際して酸化剤としては、有機スルホン酸の遷移金属塩が用いられており、それらの中でも、ベンゼン骨格やナフタレン骨格を有する芳香族スルホン酸の遷移金属塩が有用であると報告されている（例えば、特開平4-94108号公報、特開平11-297570号公報）。

【0005】しかしながら、芳香族スルホン酸遷移金属塩、例えば、p-トルエンスルホン酸第二鉄、ジイソプロピルナフタレンスルホン酸第二鉄塩などを用いて、コンデンサーの陰極層となる導電性高分子を製造した場合でも、現状では十分な耐熱性が得られないという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決し、導電性高分子を酸化重合により製造するに際して酸化剤として有用性を有し、かつ電導度が高く、しかも耐熱性が優れた導電性高分子を製造するのに適した酸化剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、導電性高分子

製造用酸化剤を、化学量論的に遷移金属を有機スルホン酸より過剰に含有している有機スルホン酸遷移金属塩で構成することによって、上記課題を解決したものである。

【0008】本発明において、化学量論的に導電性高分子製造用酸化剤を構成する有機スルホン酸遷移金属塩が遷移金属を有機スルホン酸より過剰に含有していることによって、耐熱性の優れた導電性高分子が得られる理由は、現在のところ必ずしも明確ではないが、遷移金属を有機スルホン酸より過剰に含有していることによって、酸化重合時における過剰な反応を抑えることができるようになったことによるものと考えられる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、導電性高分子製造用酸化剤を構成する有機スルホン酸遷移金属塩の有機スルホン酸と遷移金属塩が当量比で1:1であれば化学量論的比率にあるが（これをモル比で表すと、例えば、遷移金属が3価の場合、有機スルホン酸と遷移金属との化学量論的モル比は3:1になる）、化学量論的に遷移金属が過剰であるということは、遷移金属が有機スルホン酸1当量に対して1当量より多いということであり、例えば、有機スルホン酸と遷移金属との当量比としては1:1.02~1:1.5の範囲が好ましい。すなわち、有機スルホン酸と遷移金属との当量比を上記のようにすることによって、耐熱性が優れた導電性高分子が得られるようにしつつ、有機スルホン酸の少なすぎによる極度な反応速度の低下を防止して実用的な反応速度に保ちうる。特に有機スルホン酸と遷移金属との当量比としては1:1.1~1.3が好ましい。

【0010】本発明において、有機スルホン酸遷移金属塩の一方の構成成分である有機スルホン酸としては、特に限定されることはないものの、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ステレンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、キシレンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、イソプロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、エチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、ジニルナフタレンスルホン酸などが挙げられる。

【0011】また、有機スルホン酸遷移金属塩の他方の構成成分である遷移金属としては、鉄(II)、銅(II)、クロム(VI)、セリウム(IV)、マンガニ(VII)、ルテニウム(III)、亜鉛(II)などが挙げられるが、特に3価の鉄(第二鉄)が好ましい。

【0012】本発明において、導電性高分子製造用酸化

剤を構成する有機スルホン酸遷移金属塩の製造方法について、鉄塩を例に挙げて説明すると、まず、塩化第二鉄、硫酸第二鉄、酢酸第二鉄などの3価の鉄化合物を、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属で処理して水酸化第二鉄を調製した後、遠心分離、限外濾過、フィルター濾過などにより水溶性の不純物を取り除き、その不純物を取り除いた水酸化第二鉄を、有機スルホン酸1当量に対して鉄が1.02～1.5当量になる比率で、有機スルホン酸と溶媒中で反応させることによって、導電性高分子製造用酸化剤となる有機スルホン酸第二鉄塩を製造することができる。

【0013】本発明の導電性高分子製造用酸化剤を用いて導電性高分子を製造するにあたり、その原料モノマーとしては、例えば、チオフェン、ピロール、アニリン、それらの誘導体などの複素五員環化合物を用いることが好ましく、特にチオフェンおよびその誘導体が好ましく、とりわけ、3,4-エチレンジオキシチオフェンが好ましい。

【0014】本発明の導電性高分子製造用酸化剤を用いて導電性高分子を製造するには、まず、上記特定の有機スルホン酸遷移金属塩からなる導電性高分子製造用酸化剤と、原料モノマーとを、それぞれ有機溶媒で特定濃度になるようにあらかじめ溶解しておき、それらの溶液同士を混合して原料モノマーを一定時間酸化重合させた後、洗浄、乾燥することによって、導電性高分子を製造することができる。上記重合にあたって用いる有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどが挙げられ、洗浄の際にも上記溶媒のいずれかを用いればよい。上記導電性高分子の製造時、本発明の有機スルホン酸遷移金属塩からなる酸化剤は、原料モノマーを酸化重合させる酸化剤として作用するが、その有機スルホン酸遷移金属塩を構成する有機スルホン酸は、得られる高分子のマトリックス中に

ドーパントとして導入され、得られる高分子の導電性を高める作用をする。

【0015】上記のようにして製造された導電性高分子は、導電度が高く、耐熱性が優れていて、例えば、コンデンサー、バッテリー、帯電防止シート、耐腐食塗料などの用途において有用に使用できる。

【0016】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0017】実施例1～3および比較例1～4

室温下、1000mlの蒸留水に $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を108.6g(0.2mol)溶解した溶液中に、この溶液を激しく攪拌しながら、濃度が5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液をゆっくりと添加してpH7に調整した後、遠心分離により上澄みを取り除いて水酸化第二鉄の沈殿物を得た。そして、余分の水溶性塩を取り除くため、4000mlの蒸留水に上記水酸化第二鉄の沈殿物を分散させた後、遠心分離で上澄みを取り除く操作を2回繰り返した。得られた水酸化第二鉄の沈殿物を500gのノルマルブタノールに分散させた。

【0018】上記とは別に、表1に示す各有機スルホン酸をあらかじめ500gのノルマルブタノールにそれぞれ溶解しておき、その溶液中に上記水酸化第二鉄の分散液を添加し、室温下、12時間かき混ぜて反応させた後、蒸留してそれぞれ濃度40重量%のスルホン酸第二鉄塩のノルマルブタノール溶液を得た。上記スルホン酸第二鉄塩における使用有機スルホン酸の種類および量、導電性高分子製造用酸化剤を構成する有機スルホン酸遷移金属塩における有機スルホン酸と3価の鉄との当量比を表1に示す。

【0019】

【表1】

	使用有機スルホン酸		有機スルホン酸と3価の鉄との当量比
	種 類	量	
実施例1	p-トルエンスルホン酸	186g	1:1.11
実施例2	m-キシレンスルホン酸	200g	1:1.11
実施例3	直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸	350g	1:1.12
比較例1	p-トルエンスルホン酸	206g	1:1
比較例2	m-キシレンスルホン酸	228g	1.02:1
比較例3	直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸	392g	1:1
比較例4	ブチルナフタレンスルホン酸とナフタレンスルホン酸 (重量比79.2:20.8)	300g	1:1

【0020】実施例4

比較例4で得られたスルホン酸第二鉄塩のノルマルブタノール溶液250mlに対し、水5リットルを添加して30分間攪拌した後、沈殿物を回収して真空乾燥した。そして、その沈殿物を濃度が40重量%になるようにノルマルブタノールに溶解して、実施例4のスルホン酸第二鉄塩からなる導電性高分子製造用酸化剤のノルマルブタノール溶液を得た。

【0021】この実施例4で得られたスルホン酸第二鉄塩溶液と、その原料として用いた比較例4のスルホン酸第二鉄塩溶液について、130℃で3時間加熱後の乾燥重量を測定し、かつ、その中の3価の鉄の量を分析したところ、比較例4のスルホン酸第二鉄塩溶液は、乾燥重量が40%で、3価の鉄が2.77%（有機スルホン酸と3価の鉄との当量比=1:1）であったのに対し、実施例4で得られたスルホン酸第二鉄塩溶液は、乾燥重量が40%で、3価の鉄が3.6%（有機スルホン酸と3価の鉄との当量比=1:1.3）であった。これは、加水分解によって、ブチルナフタレンスルホン酸およびナフタレンスルホン酸が遊離し、スルホン酸成分が減少したためであると考えられる。

【0022】試験例1

前記実施例1～3および比較例1～3で得られたそれぞれのスルホン酸第二鉄塩溶液と、3,4-エチレンジオ

キシチオフェンとを、あらかじめそれぞれノルマルブタノールに濃度が0.5mol/lになるように溶解させた。室温下、内容積5mlの密栓付きバイアル瓶中で、上記2種のノルマルブタノール溶液をそれぞれ250μlずつ混合し、充分にかき混ぜて、それぞれのスルホン酸第二鉄塩を酸化剤として、3,4-エチレンジオキシチオフェンの酸化重合を開始させ、それをそれぞれ直ちに3cm×5cmのセラミックプレート上に15μl滴下した。湿度約30%、温度20℃で48時間放置して酸化重合を進行させた後、エタノール中に上記プレートを入れ洗浄し、その後、50℃で30分間乾燥した。乾燥後、得られたポリ3,4-エチレンジオキシチオフェンのシートについて、4探針方式の電導度測定器〔三菱化学社製のMCP-T600（商品名）〕で電導度を測定した。その結果を表2に使用した酸化剤（スルホン酸第二鉄塩）の実施例番号および比較例番号と共に示す。なお、実施例の酸化剤を用いて酸化重合して得られた試料（ポリ3,4-エチレンジオキシチオフェン）はA系統で示し、比較例の酸化剤を用いて酸化重合して得られた試料（ポリ3,4-エチレンジオキシチオフェン）はB系統で示す。

【0023】

【表2】

試料記号	酸 化 剤	導電度 (S/cm)
A-1	実施例1	46
A-2	実施例2	75
A-3	実施例3	62
B-1	比較例1	15
B-2	比較例2	20
B-3	比較例3	20

【0024】表2に示すように、実施例1～3の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-1～A-3のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンは、比較例1～3の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号B-1～B-3のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンより、電導度が高かった。すなわち、酸化剤を構成する有機スルホン酸第二鉄塩における有機スルホン酸と3価の鉄との当量比において、化学量論的に3価の鉄が有機スルホン酸に対して過剰の有機スルホン酸第二鉄塩からなる実施例1～3の酸化剤を用いて製造したポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンは、有機スルホン酸と3価の鉄との当量比が化学量論的に等量の有機スルホン酸第二鉄塩からなる比較例1や比較例3の酸化剤を用いて製造したポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンや化学量論的に3価の鉄が有機スル

*ルホン酸より少ない有機スルホン酸第二鉄塩からなる比較例2の酸化剤を用いて製造したポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンより、高い導電度を有していた。

【0025】試験例2

実施例4および比較例4で得られた有機スルホン酸第二鉄塩溶液を用いた以外は試験例1と同様に3, 4-エチレンジオキシチオフエンの酸化重合を開始させ、その後、湿度約50%、温度25℃で48時間放置して酸化重合を進行させた以外はすべて試験例1と同様の操作を行った。得られたポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンシートについて、実施例1と同様に電導度を測定した。その電導度の測定結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

試料記号	酸 化 剤	導電度 (S/cm)
A-4	実施例4	73
B-4	比較例4	7

【0027】表3に示すように、実施例4の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-4のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンは、比較例4の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号B-4のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンより、電導度が高かった。すなわち、元は同一の化合物であっても、有機スルホン酸と3価の鉄との等量比において、化学量論的に3価の鉄が有機スルホン酸より過剰になるように処理を行った有機スルホン酸第二鉄塩を酸化剤として用いて3, 4-エチレンジオキシチオフエンを酸化重合した場合は、化学量論的に有機スルホン酸と3価の鉄とが等量の有機スルホン酸第二鉄塩を酸化剤として用いて3, 4-エチレンジオキシチオフエンを酸化※

※重合した場合より、電導度の高いポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンが得られた。

【0028】試験例3

試験例1および試験例2で得られたポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンのシートについて、それぞれ電導度を測定した後、各シートを130℃の高温槽中に放置し、経時的にシートを取り出して電導度を測定して、電導度の低下率を調べた。その結果を表4に示す。なお、電導度の低下率は、下記の式に示すように、初期電導度値（試験例1および試験例2で測定した電導度値）から経時後の電導度値を引き、その電導度差を初期電導度値で割り、それをパーセント（%）表示したものである。

$$\text{電導度の低下率 (\%)} = \frac{\text{初期電導度値} - \text{経時後電導度値}}{\text{初期電導度値}} \times 100$$

【0029】つまり、電導度の低下率は、それぞれのポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンシートの電導度

試料記号	酸 化 剤	導電度 (S/cm)
A-1	実施例 1	46
A-2	実施例 2	75
A-3	実施例 3	62
B-1	比較例 1	15
B-2	比較例 2	20
B-3	比較例 3	20

【0024】表2に示すように、実施例1～3の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-1～A-3のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンは、比較例1～3の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号B-1～B-3のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンより、電導度が高かった。すなわち、酸化剤を構成する有機スルホン酸第二鉄塩における有機スルホン酸と3価の鉄との当量比において、化学量論的に3価の鉄が有機スルホン酸に対して過剰の有機スルホン酸第二鉄塩からなる実施例1～3の酸化剤を用いて製造したポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンは、有機スルホン酸と3価の鉄との当量比が化学量論的に等量の有機スルホン酸第二鉄塩からなる比較例1や比較例3の酸化剤を用いて製造したポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンや化学量論的に3価の鉄が有機スル

*ルホン酸より少ない有機スルホン酸第二鉄塩からなる比較例2の酸化剤を用いて製造したポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンより、高い導電度を有していた。

【0025】試験例2

実施例4および比較例4で得られた有機スルホン酸第二鉄塩溶液を用いた以外は試験例1と同様に3, 4-エチレンジオキシチオフエンの酸化重合を開始させ、その後、湿度約50%、温度25℃で48時間放置して酸化重合を進行させた以外はすべて試験例1と同様の操作を行った。得られたポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンシートについて、実施例1と同様に電導度を測定した。その電導度の測定結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

試料記号	酸 化 剤	導電度 (S/cm)
A-4	実施例 4	73
B-4	比較例 4	7

【0027】表3に示すように、実施例4の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号A-4のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンは、比較例4の酸化剤を用いて酸化重合することにより得られた試料記号B-4のポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンより、電導度が高かった。すなわち、元は同一の化合物であっても、有機スルホン酸と3価の鉄との等量比において、化学量論的に3価の鉄が有機スルホン酸より過剰になるように処理を行った有機スルホン酸第二鉄塩を酸化剤として用いて3, 4-エチレンジオキシチオフエンを酸化重合した場合は、化学量論的に有機スルホン酸と3価の鉄とが等量の有機スルホン酸第二鉄塩を酸化剤として用いて3, 4-エチレンジオキシチオフエンを酸化※

※重合した場合より、電導度の高いポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンが得られた。

【0028】試験例3

試験例1および試験例2で得られたポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンのシートについて、それぞれ電導度を測定した後、各シートを130℃の高温槽中に放置し、経時的にシートを取り出して電導度を測定して、電導度の低下率を調べた。その結果を表4に示す。なお、電導度の低下率は、下記の式に示すように、初期電導度値（試験例1および試験例2で測定した電導度値）から経時後の電導度値を引き、その電導度差を初期電導度値で割り、それをパーセント（%）表示したものである。

$$\text{電導度の低下率 (\%)} = \frac{\text{初期電導度値} - \text{経時後電導度値}}{\text{初期電導度値}} \times 100$$

【0029】つまり、電導度の低下率は、それぞれのポリ3, 4-エチレンジオキシチオフエンシートの電導度

ンは、有機スルホン酸と3価の鉄との当量比が化学量論的に等量の有機スルホン酸第二鉄塩からなる比較例1や比較例3の酸化剤を用いて製造したポリ3,4-エチレンジオキシチオフェンや化学量論的に3価の鉄が有機スルホン酸より少ない有機スルホン酸第二鉄塩からなる比較例2の酸化剤を用いて製造したポリ3,4-エチレンジオキシチオフェンより、高い電導度を有していた。 *

*【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】

【表3】

試料記号	酸 化 剤	電導度 (S/cm)
A-4	実施例4	73
B-4	比較例4	7

フロントページの続き

(72)発明者 高杉 大作

大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ
株式会社内

Fターム(参考) 4J032 BA03 BA13 BB01 BC03

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-138137

(43)Date of publication of application : 14.05.2002

(51)Int.Cl.

C08G 61/12
H01G 9/028

(21)Application number : 2000-334145

(71)Applicant : TAYCA CORP

(22)Date of filing : 01.11.2000

(72)Inventor : TOZAWA MASAOKI
SUGIHARA RYOSUKE
TAKASUGI DAISAKU

(54) OXIDIZER FOR PRODUCING ELECTROCONDUCTIVE POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxidizer useful as an oxidizer for producing an electroconductive polymer by chemical oxidation polymerization and capable of producing an electroconductive polymer having high electroconductivity and excellent heat resistance with less dropping of electroconductivity at high temperature.

SOLUTION: This oxidizer for producing an electroconductive polymer comprises an organic sulfonic acid transition metal salt containing excess transition metal to the chemical stoichiometry than the organic sulfonic acid, where equivalent ratio of the organic sulfonic acid to the transition metal is preferably 1:1.02 to 1:1.5 and a ferric salt is preferable as the transition metal salt.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]An oxidizer for conductive polymer manufacture which is an oxidizer for conductive polymer manufacture which consists of organic-sulfonic-acid transition metal salt, and is characterized by this organic-sulfonic-acid transition metal salt containing a transition metal from organic sulfonic acid to an excess stoichiometrically.

[Claim 2]The oxidizer for conductive polymer manufacture according to claim 1 whose equivalent ratio of organic sulfonic acid and a transition metal is 1:1.02 to 1:1.5.

[Claim 3]The oxidizer for conductive polymer manufacture according to claim 1 or 2 whose transition metal salt is ferric salt.

[Claim 4]The oxidizer for conductive polymer manufacture according to any one of claims 1 to 3 which are at least one sort of complex five membered ring compounds chosen from a group which a raw material monomer for generating a conductive polymer becomes from thiophenes and those derivatives.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the oxidizer used when manufacturing a conductive polymer with the oxidizer for conductive polymer manufacture, i.e., chemical oxidation polymerization.

[0002]

[Description of the Prior Art]The conductive polymer is used by the high conductivity also as solid electrolytes, such as an aluminum capacitor and a tantalum condenser.

[0003]The conductive polymer in these uses is manufactured by chemical oxidation polymerization (it is hereafter written as "oxidative polymerization"), using pyrrole, aniline, thiophenes, those derivatives, etc. as a monomer.

[0004]And on the occasion of the oxidative polymerization as an oxidizer, The transition metal salt of organic sulfonic acid is used, and it is reported that the transition metal salt of the aromatic sulfonic acid which has benzene skeletons and a naphthalene skeleton also in them is useful (for example, JP,4-94108,A, JP,11-297570,A).

[0005]However, even when the conductive polymer used as the catholyte of a capacitor was manufactured using the aromatic-sulfonic-acid transition metal salt of p-toluenesulfonic acid, for example, the second iron, diisopropylnaphthalene sulfonic acid ferric salt, etc., there was a problem that heat resistance sufficient under the present circumstances was not obtained.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention solves the problem in the above conventional technologies, is faced manufacturing a conductive polymer by oxidative polymerization, and has usefulness as an oxidizer, and its electric conductivity is high, and an object of this invention is to provide an oxidizer suitable for manufacturing the conductive polymer in which heat resistance was moreover excellent.

[0007]

[Means for Solving the Problem]This invention solves an aforementioned problem by constituting an oxidizer for conductive polymer manufacture from organic-sulfonic-acid transition metal salt which contains a transition metal from organic sulfonic acid to an excess stoichiometrically.

[0008]When organic-sulfonic-acid transition metal salt which constitutes an oxidizer for conductive polymer manufacture stoichiometrically contains a transition metal from organic sulfonic acid to an excess in this invention, Although a reason a heat-resistant outstanding conductive polymer is obtained is not necessarily clear at present, it is thought by containing a transition metal from organic sulfonic acid to an excess that it is because a superfluous reaction at the time of oxidative polymerization can be suppressed now.

[0009]

[Embodiment of the Invention]If the organic sulfonic acid of organic-sulfonic-acid transition metal salt and transition metal salt which constitute the oxidizer for conductive polymer manufacture are 1:1 in equivalent ratio in this invention, although it is in a stoichiometrical ratio (if this is expressed with a mole ratio) For example, that the stoichiometrical mole ratio of organic sulfonic acid and a transition metal is set to 3:1, and that a transition metal is

stoichiometrically superfluous when a transition metal is trivalent, To 1 Eq of organic sulfonic acid, I hear that there are more transition metals than 1 Eq, and there are, for example, the range of 1:1.02 to 1:1.5 is preferred as equivalent ratio of organic sulfonic acid and a transition metal. That is, the conductive polymer which was excellent in heat resistance being obtained by things in the equivalent ratio of organic sulfonic acid and a transition metal making it be the above, the fall of the extreme reaction velocity [that there is little organic sulfonic acid] depended for elapsing is prevented, and it can maintain at practical reaction velocity. Especially as equivalent ratio of organic sulfonic acid and a transition metal, 1:1.1-1.3 is preferred.

[0010]In this invention, as organic sulfonic acid which is one constituent of organic-sulfonic-acid transition metal salt, Although not limited in particular, for example Methanesulfonic acid, ethane sulfonic acid, Propanesulfonic acid, butanesulfonic acid, styrene sulfonic acid, benzenesulfonic acid, Toluenesulfonic acid, ethylbenzene sulfonic acid, xylene sulfonic acid, Propyl benzene sulfonic acid, isopropylbenzenesulfonic acid, butylbenzene sulfonic acid, Dodecylbenzenesulfonic acid, pentadecylbenzenesulfonic acid, naphthalene sulfonic acid, Methyl naphthalene sulfonic acid, ethyl naphthalene sulfonic acid, propyl naphthalene sulfonic acid, butyl naphthalene sulfonic acid, dibutyl naphthalene sulfonic acid, dinonyl naphthalene sulfonic acid, etc. are mentioned.

[0011]Although iron (III), copper (II), chromium (VI), cerium (IV), manganese (VII), ruthenium (III), zinc (II), etc. are mentioned as a transition metal which is a constituent of another side of organic-sulfonic-acid transition metal salt, trivalent iron (the second iron) is especially preferred.

[0012]If iron salt is mentioned as an example and explained in this invention about the manufacturing method of the organic-sulfonic-acid transition metal salt which constitutes the oxidizer for conductive polymer manufacture, First, the trivalent iron compound of ferric chloride, ferric sulfate, ferric acetate, etc., For example, after processing with hydroxylation alkaline metals, such as sodium hydroxide and a potassium hydrate, and preparing a ferric hydroxide, Iron the ferric hydroxide which removed the water-soluble impurity by centrifugal separation, an ultrafiltration, filtering, etc., and removed the impurity to 1 Eq of organic sulfonic acid by the ratio which will be 1.02-1.5 Eq. By making it react to organic sulfonic acid in a solvent, the organic-sulfonic-acid ferric salt used as the oxidizer for conductive polymer manufacture can be manufactured.

[0013]In manufacturing a conductive polymer using the oxidizer for conductive polymer manufacture of this invention, as the raw material monomer, For example, it is preferred to use complex five membered ring compounds, such as a thiophene, pyrrole, aniline, and those derivatives, especially a thiophene and its derivative are preferred, it divides and 3,4-ethylene dioxythiophene is preferred.

[0014]In order to manufacture a conductive polymer using the oxidizer for conductive polymer manufacture of this invention, First, the oxidizer for conductive polymer manufacture which consists of the above-mentioned specific organic-sulfonic-acid transition metal salt, After dissolving the raw material monomer beforehand so that it may become specific concentration with an organic solvent, respectively, mixing those solutions and carrying out fixed time oxidative polymerization of the raw material monomer, a conductive polymer can be manufactured by washing and drying. What is necessary is to mention methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol, etc., for example, and just to use either of the above-mentioned solvents as an organic solvent used in the above-mentioned polymerization, also in the case of washing. Although the oxidizer which consists of organic-sulfonic-acid transition metal salt of this invention acts as an oxidizer to which oxidative polymerization of the raw material monomer is carried out at the time of manufacture of the above-mentioned conductive polymer, The organic sulfonic acid which constitutes the organic-sulfonic-acid transition metal salt is introduced as a dopant into the matrix of the polymers obtained, and carries out the operation which improves the conductivity of the polymers obtained.

[0015]The conductive polymer manufactured as mentioned above has high conductivity, and heat resistance is excellent, for example, it can be used useful in uses, such as a capacitor, a battery, an antistatic sheet, and a paint for corrosion-proof.

[0016]

[Example]Below, an example is given and this invention is explained more concretely. However, this invention is not limited only to those examples.

[0017]Stirring this solution violently to 1000 ml of distilled water in the solution which carried out the 108.6g (0.2 mol) dissolution of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ and the $8\text{H}_2\text{O}$ under Examples 1-3 and the comparative example 1 - 4 room temperatures. After concentration added slowly and adjusted the sodium hydroxide solution of 5 mol/l the pH to 7, the supernatant fluid was removed by centrifugal separation and the sediment of the ferric hydroxide was obtained. And in order to remove excessive water soluble salt, after making 4000 ml of distilled water distribute the sediment of the above-mentioned ferric hydroxide, the operation which removes a supernatant fluid by centrifugal separation was repeated twice. 500 g of normal butanol was made to distribute the sediment of the obtained ferric hydroxide.

[0018]Apart from the above, each organic sulfonic acid shown in Table 1 is beforehand dissolved in 500 g of normal butanol, respectively, The dispersion liquid of the above-mentioned ferric hydroxide were added in the solution, under the room temperature, after stirring for 12 hours and making it react, it distilled and the normal butanol solution of the sulfonic acid ferric salt of 40 % of the weight of concentration was obtained, respectively. The equivalent ratio of the organic sulfonic acid in the organic-sulfonic-acid transition metal salt which constitutes the kind of use organic sulfonic acid in the above-mentioned sulfonic acid ferric salt and quantity, and the oxidizer for conductive polymer manufacture, and trivalent iron is shown in Table 1.

[0019]

[Table 1]

	使用有機スルホン酸		有機スルホン酸と3価の鉄との当量比
	種 類	量	
実施例 1	p-トルエンスルホン酸	186 g	1 : 1.11
実施例 2	m-キシレンスルホン酸	200 g	1 : 1.11
実施例 3	直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸	350 g	1 : 1.12
比較例 1	p-トルエンスルホン酸	206 g	1 : 1
比較例 2	m-キシレンスルホン酸	228 g	1.02 : 1
比較例 3	直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸	392 g	1 : 1
比較例 4	ブチルナフタレンスルホン酸とナフタレンスルホン酸 (重量比79.2 : 20.8)	300 g	1 : 1

[0020]After adding 5 l. of water and stirring for 30 minutes to 250 ml of normal butanol solutions of the sulfonic acid ferric salt obtained by the example 4 comparative example 4, vacuum drying of the sediment was collected and carried out. And the sediment was dissolved in normal butanol so that concentration might be 40% of the weight, and the normal butanol solution of the oxidizer for conductive polymer manufacture which consists of sulfonic acid ferric salt of Example 4 was obtained.

[0021>About the sulfonic acid ferric salt solution obtained in this Example 4, and the sulfonic acid ferric salt solution of the comparative example 4 used as that raw material. When the dry weight

after 3-hour heating is measured at 130 ** and the quantity of trivalent iron in it is analyzed, the sulfonic acid ferric salt solution of the comparative example 4, Dry weight was 40% and trivalent iron of the sulfonic acid ferric salt solution from which dry weight was obtained in Example 4 by 40% to trivalent iron having been 2.77% (equivalent ratio =1:1 of organic sulfonic acid and trivalent iron) was 3.6% (equivalent ratio =1:1.3 of organic sulfonic acid and trivalent iron). This is considered to be because for butylnaphthalene sulfonic acid and naphthalene sulfonic acid to have separated and for the sulfonic acid ingredient to have decreased by hydrolysis.

[0022]Each sulfonic acid ferric salt solution obtained by the example of examination 1 aforementioned examples 1-3 and the comparative examples 1-3 and 3,4-ethylene dioxythiophene were dissolved so that concentration might become 0.5 mol/l to normal butanol beforehand, respectively. Under a room temperature, in a vial bottle with sealing with a content volume of 5 ml, mix the two above-mentioned sorts of normal butanol solutions every [250micro / l], respectively, fully stir, and each sulfonic acid ferric salt is used as an oxidizer, The oxidative polymerization of 3,4-ethylene dioxythiophene was made to start, and it was promptly dropped 1 times 15micro on the ceramic plate (3 cm x 5 cm), respectively. After neglecting it at the humidity of about 30%, and the temperature of 20 ** for 48 hours and advancing oxidative polymerization, the above-mentioned plate is put in and washed in ethanol. Then, it dried for 30 minutes at 50 **.

It is an electric conductivity measuring instrument of 4 probe methods about the sheet of the obtained poly 3,4-ethylene dioxythiophene after desiccation. Electric conductivity was measured by [Mitsubishi Chemical 600 [MCP-T] (trade name)]. It is shown with the example number and comparative example number of an oxidizer (sulfonic acid ferric salt) which use the result for Table 2. A system shows the sample (poly 3,4-ethylene dioxythiophene) produced by carrying out oxidative polymerization using the oxidizer of an example, and B system shows the sample (poly 3,4-ethylene dioxythiophene) produced by carrying out oxidative polymerization using the oxidizer of a comparative example.

[0023]

[Table 2]

試料記号	酸 化 剤	導電度 (S / cm)
A-1	実施例 1	4 6
A-2	実施例 2	7 5
A-3	実施例 3	6 2
B-1	比較例 1	1 5
B-2	比較例 2	2 0
B-3	比較例 3	2 0

[0024]As shown in Table 2, poly 3,4-ethylene dioxythiophene of the sample sign A-1 to A-3 obtained by carrying out oxidative polymerization using the oxidizer of Examples 1-3, Electric conductivity was higher than poly 3,4-ethylene dioxythiophene of the obtained sample sign B-1 to B-3 by carrying out oxidative polymerization using the oxidizer of the comparative examples 1-3. Namely, in the equivalent ratio of the organic sulfonic acid in the organic-sulfonic-acid ferric salt which constitutes an oxidizer, and trivalent iron, The poly 3,4-ethylene dioxythiophene manufactured using the oxidizer of Examples 1-3 in which trivalent iron consists of superfluous organic-sulfonic-acid ferric salt to organic sulfonic acid stoichiometrically, The poly 3 which the equivalent ratio of organic sulfonic acid and trivalent iron manufactured using the oxidizer of the comparative example 1 or the comparative example 3 which consists of equivalent weight of organic-sulfonic-acid ferric salt stoichiometrically, It had high conductivity stoichiometrically from the poly 3,4-ethylene dioxythiophene manufactured using 4-ethylene dioxythiophene and the oxidizer of the comparative example 2 which consists of organic-sulfonic-acid ferric salt with

less trivalent iron than organic sulfonic acid.

[0025]The oxidative polymerization of 3,4-ethylene dioxythiophene is made to start like the example 1 of an examination except having used the organic-sulfonic-acid ferric salt solution obtained by example of examination 2 Example 4, and the comparative example 4. Then, the same operation as the example 1 of an examination was performed except [all] having neglected it at the humidity of about 50%, and the temperature of 25 ** for 48 hours, and having advanced oxidative polymerization. About the obtained poly 3,4-ethylene dioxythiophene sheet, electric conductivity was measured like Example 1. The measurement result of the electric conductivity is shown in Table 3.

[0026]

[Table 3]

試料記号	酸 化 剤	導電度 (S / c m)
A - 4	実施例 4	7 3
B - 4	比較例 4	7

[0027]As shown in Table 3, poly 3,4-ethylene dioxythiophene of the sample sign A-4 obtained by carrying out oxidative polymerization using the oxidizer of Example 4, Electric conductivity was higher than poly 3,4-ethylene dioxythiophene of the obtained sample sign B-4 by carrying out oxidative polymerization using the oxidizer of the comparative example 4. Namely, in [even if origin is the same compound] the equivalent ratio of organic sulfonic acid and trivalent iron, When oxidative polymerization of the 3,4-ethylene dioxythiophene is carried out using as an oxidizer the organic-sulfonic-acid ferric salt which processed so that trivalent iron might become an excess from organic sulfonic acid stoichiometrically, Poly 3,4-ethylene dioxythiophene whose electric conductivity is higher than the case where organic sulfonic acid and trivalent iron carry out oxidative polymerization of the 3,4-ethylene dioxythiophene stoichiometrically using equivalent weight of organic-sulfonic-acid ferric salt as an oxidizer was obtained.

[0028]About the sheet of the poly 3,4-ethylene dioxythiophene obtained in the example 1 of example of examination 3 examination, and the example 2 of an examination, after measuring electric conductivity, respectively, each sheet was neglected in the 130 ** thermostat, the sheet was taken out temporally, electric conductivity was measured, and the decreasing rate of electric conductivity was investigated. The result is shown in Table 4. in addition — passing through the decreasing rate of electric conductivity from an initial electric conductivity value (electric conductivity value measured in the example 1 of an examination, and the example 2 of an examination), as shown in the following formula — the time — the back — an electric conductivity value is lengthened, the electric conductivity difference is broken by an initial electric conductivity value, and it is indicated by percent (%).

$$\text{電導度の低下率 (\%)} = \frac{\text{初期電導度値} - \text{経時後電導度値}}{\text{初期電導度値}} \times 100$$

[0029]That is, the decreasing rate of electric conductivity shows how much the electric conductivity of each poly 3,4-ethylene dioxythiophene sheet fell from initial electric conductivity by neglect under an elevated temperature.

[0030]

[Table 4]

試料記号	酸 化 剤	電導度の低下率 (%)	
		2 4 時間経過後	4 8 時間経過後
A-1	実施例 1	2 3	4 1
A-2	実施例 2	9	3 2
A-3	実施例 3	1 7	3 7
A-4	実施例 4	1 3	3 4
B-1	比較例 1	3 7	6 0
B-2	比較例 2	3 2	5 5
B-3	比較例 3	3 0	4 5
B-4	比較例 4	5 0	7 4

[0031]As shown in Table 4, also in the temporality-proof nature in an elevated temperature, the poly 3,4-ethylene dioxythiophene obtained by carrying out oxidative polymerization of the 3,4-ethylene dioxythiophene using the oxidizer of Examples 1-4 had few falls of electric conductivity, and heat resistance was excellent.

[0032]

[Effect of the Invention]As explained above, in this invention, face manufacturing a conductive polymer by oxidative polymerization, and it has usefulness as an oxidizer, And electric conductivity was high and, moreover, the fall of the electric conductivity by the neglect under an elevated temperature was able to provide the oxidizer for conductive polymer manufacture which can manufacture few heat-resistant outstanding conductive polymers.

[Translation done.]